

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-106091

⑮ Int.Cl.⁴
C 07 D 307/60識別記号 庁内整理番号
6640-4C

④ 公開 昭和62年(1987)5月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 アルケニル無水コハク酸の製造方法

⑰ 特 願 昭60-244195

⑱ 出 願 昭60(1985)11月1日

⑲ 発 明 者 園 田 武 三 姫路市網干区興浜1937
⑲ 発 明 者 宇 田 公 男 姫路市網干区津市場780-3
⑲ 発 明 者 吉 田 理 姫路市増位新町1丁目21
⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地
会社
⑲ 代 理 人 山 口 剛 男

明 細 書

1. 発明の名称

アルケニル無水コハク酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ジアルキルジチオカルバミン酸金属塩類及びナフトール類からなる群から選ばれた少なくとも1種の重合防止剤の存在下に α -オレフィンと無水マレイン酸とを反応させることを特徴とするアルケニル無水コハク酸の製造方法。
- (2) α -オレフィン^が炭素数4以上の直鎖オレフィン類である特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。
- (3) 重合防止剤の使用量が原料仕込量に対して10~10,000 ppmである特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は、アルケニル無水コハク酸の製造方法に関するものである。詳しくは、 α -オレフ

インと無水マレイン酸とを熱付加反応させアルケニル無水コハク酸を製造するに際して、特定の重合防止剤の存在下に反応させることを特徴とするものであり、高純度のアルケニル無水コハク酸を高収率で製造する方法である。

アルケニル無水コハク酸は、サイズ剤、樹脂改質材、可塑剤、潤滑油添加剤、防錆剤など多くの用途がある。

〈従来の技術〉

アルケニル無水コハク酸は一般にオレフィンと無水マレイン酸とを190~250℃の高温で反応させてえられるが、この製法においてはタール状物質及び高分子量重合体(ポリマー、オリゴマー)の副生が避けられないために、反応収率が著るしく悪く、しかも製品の品質が悪いという欠点を有する。

アルケニル無水コハク酸は、通常の用途例えば、サイズ剤、樹脂改質材、潤滑油添加剤等においてはタール状物質及び高分子量重合体を含んだ混合物として使用されている。しかしなが

ら、機能性高分子材料、有機合成中間体、情報記録材料等の用途に対しては高純度品が要求される。従つて、高純度のアルケニル無水コハク酸を製造する目的のためには蒸溜又は再結晶法等により精製される。

従来から副生物が少なく、高純度品を得るため多くの提案がなされている。例えば、タール状物質及び高分子量重合体の副反応生成物を抑制する方法としてアルキル置換ジヒドロキシ芳香族化合物及びトリアルキル亜リン酸エステルを添加して反応を行う方法(特開昭60-78975号)、有機亜リン酸エステルを添加して反応を行う方法(特開昭56-12382号)、ヒドロキノン類あるいはアミノ芳香族化合物を添加して反応を行う方法(米国特許第3,412,111号)等があるが、これらの方法はある程度上記欠点は改善されているが高純度品を高収率で製造する方法としては充分なものではない。

〈問題点を解決するための手段〉

このような情況に鑑み、本発明者等は α -オ

ルキルジチオカルバミン酸^{金属}塩類の具体例としてはジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅等のジアルキルジチオカルバミン酸銅塩類及びこれらの亜塩類等が挙げられる。また、ナフトール類としては α -ナフトール、 β -ナフトールが挙げられる。これらの化合物は1種又は2種以上混合使用しても良く、又他の公知の重合防止剤と併用して使用することもできる。重合防止剤の使用量は原料仕込量に対して10~10,000 ppm、好ましくは10~5,000 ppmの範囲である。10 ppm未満では目的とする効果は低く、10,000 ppmを越える場合には、品質及び収率が相応して向上することなく不経済であり生成物中に混入する可能性がある。

反応温度は190~260℃、好ましくは200~250℃に加熱反応させることにより実施される。 α -オレフィンと無水マレイン酸との仕込比は通常0.5:1~2.0:1.0、好ましくは1.1:1.0~1.8:1.0で α -オレフィンを過剰にし

レフィンと無水マレイン酸とからアルケニル無水コハク酸を製造するに際して、ジアルキルジチオカルバミン酸^{金属}塩類及びナフトール類からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合防止剤の存在下に当該反応を遂行すれば、タール状物質及び高分子量物質等の副反応生成物が抑制され、高収率、高純度のアルケニル無水コハク酸が製造できることを見出し、本発明を完成させた。

本発明で使用される α -オレフィンとしては炭素数4以上の直鎖オレフィンであり、具体例としてブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1、トリアコンテン-1及びこれらの混合物が挙げられる。

本発明は特にジアルキルジチオカルバミン酸^{金属}塩類及びナフトール類からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合防止剤の存在下に反応を遂行することを特徴とするものであるが、ジ

アで反応させるのが好ましい。

反応時間は反応温度、 α -オレフィンの種類によつて適宜選択されるが、通常1~24時間好ましくは2~10時間程度である。反応終了後過剰の α -オレフィン及び未反応無水マレイン酸を減圧下で加熱し溜去回収される。

次に反応生成物を尹過・冷却し n -ヘキサン、トリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン等で再結晶するかあるいは蒸溜精製し高純度のアルケニル無水コハク酸を得る。

以下、実施例を示し本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

実施例1

1ℓの攪拌機付きステンレス製オートクレーブにオクタデセン-1 1.0モルと無水マレイン酸0.8モルを加え、重合防止剤としてジブチルジチオカルバミン酸銅を原料仕込量に対して100 ppm添加し、窒素ガス置換を充分行つた後、温度230℃で6時間反応させた。反応後

第 1 表

3～5 mmHg の減圧下 230℃ で未反応のオクタデセン-1 及び無水マレイン酸を溜去回収した。得られた生成物を熱時過冷却し、淡黄色固体を得た。GPC 分析によりオクタデセニル無水コハク酸の純度及び高分子量重合体含量を測定した。結果を第 1 表に示す。

尚、淡黄色生成物を n-ヘキサンで再結晶しオクタデセニル無水コハク酸 (m.p 68.8℃) の白色結晶純品を得た。

実施例 2-3

重合防止剤として α -ナフトール 300 ppm、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛 200 ppm を添加した以外は実施例 1 と同様に行つた。結果を第 1 表に示す。

比較例 1-2

重合防止剤としてトリクレジルホスファイト 500 ppm 及び無添加で行つた以外は実施例 1 と同様に行つた。結果を第 1 表に示す。

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
重合防止剤 種類	ジブチルジチオカルバミン酸銅	α -ナフトール	ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛	トリクレジルホスファイト	無添加
重合防止剤添加量 (ppm)	100	300	200	500	—
オクタデセニル無水コハク酸純度 (%)	95.7	95.2	95.5	90.4	76.7
高分子量重合体 (%)	2.3	3.5	3.1	8.2	20.5

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代 理 人 山 口 剛 男